

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Our English Translation  
Page 2, Line 6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06116527 A

(43) Date of publication of application: 26.04.94

(51) Int. Cl                   **C09D133/00**  
**C09D133/00**  
**B05D 7/14**  
**C09D 5/00**  
**C09K 3/00**  
**F28F 1/10**

(21) Application number: 04293887

(22) Date of filing: 07.10.92

(71) Applicant: NIPPON LIGHT METAL CO  
LTDNIKKEI TECHNO RES CO LTD

(72) Inventor: MOCHIZUKI YUTAKA  
SHIMADA KAORU  
ANADA SHOICHI

**(54) SURFACE TREATMENT FOR IMPARTING  
HYROPHILICITY TO ALUMINUM MATERIAL  
SURFACE**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a hydrophilic metal surface treating agent excellent in corrosion resistance, adhesiveness and durability, useful for e.g. the fins of heat exchangers, comprising an acrylic polymer, vanadium compound and silica source.

**CONSTITUTION:** The hydrophilic metal surface treating agent comprising (A) as film-forming component, pref. 1-50g/l (on a solid basis) of an acrylic polymer such as

water-soluble polyacrylic acid, (B) as cross-linking agent, pref. 1-10g/l (on a V basis) of a vanadium compound such as ammonium vanadate, and (C) as hydrophilicity-imparting agent, pref. 1-50g/l (on a SiO<sub>2</sub> basis) of a silica source such as ultra-fine particulate anhydrous silica, and, pref. (D) 0.1-5g/l (on a F<sup>-</sup> basis) of a fluoride. It is preferable that the other objective surface treatment of an aluminum material be made by degreasing and drying the surface of the aluminum material followed by coating the surface with the above treating agent and then heating and drying.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116527

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 133/00	P F W	7921-4 J		
	P G B	7921-4 J		
B 05 D 7/14	1 0 1			
C 09 D 5/00	P P G	6904-4 J		
C 09 K 3/00	R	8517-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-293887	(71)出願人	000004743 日本軽金属株式会社 東京都港区三田3丁目13番12号
(22)出願日	平成4年(1992)10月7日	(71)出願人	000152402 株式会社日軽技研 東京都港区三田3丁目13番12号
		(72)発明者	望月 豊 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技研内
		(72)発明者	島田 薫 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技研内
		(74)代理人	弁理士 小橋 信淳 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミニウム材料の表面に親水性を付与する表面処理

(57)【要約】

【目的】 金属材料の表面に親水性を付与する塗膜を形成するため、有害な6価クロムを含まない表面処理剤を提供する。

【構成】 この親水性金属表面処理剤は、皮膜形成成分としてアクリル酸ポリマー、架橋剤としてバナジウム化合物及び親水性付与成分としてシリカ源を含んでいる。好ましい配合割合は、バナジウム化合物をV換算で1~10g/1、アクリル酸ポリマーを固形分として1~50g/1、シリカ源をSiO<sub>2</sub>換算で1~50g/1及びフッ化物をF<sup>-</sup>換算で0.1~5g/1である。親水性塗膜は、アルミニウム材料の表面を脱脂し乾燥させた後、親水性金属表面処理剤を塗布し、加熱乾燥することにより形成される。

【効果】 金属材料の表面に形成された塗膜は、親水性、耐食性、密着性、耐久性等に優れ、熱交換能を上げる狭間隙でフィンを組み立てるときの親水性表面皮膜として有効である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 皮膜形成成分としてアクリル酸ポリマー、架橋剤としてバナジウム化合物及び親水性付与成分としてシリカ源を含むことを特徴とする親水性金属表面処理剤。

【請求項2】 バナジン酸アンモニウム、5酸化バナジウム、金属バナジウムを溶解させた無機酸溶液から選ばれた1種又は2種以上の化合物をバナジウム化合物として使用する請求項1記載の親水性金属表面処理剤。

【請求項3】 超微粒子状無水シリカ、コロイダルシリカ、アルカリ金属ケイ酸塩から選ばれた1種又は2種以上をシリカ源として使用する請求項1記載の親水性金属表面処理剤。

【請求項4】 水溶性アクリル酸、水分散性アクリル酸、それらのエステルから選ばれた1種又は2種以上をアクリル酸ポリマーとして使用する請求項1～3の何れかに記載の親水性金属表面処理剤。

【請求項5】 助剤としてフッ酸、可溶性フッ酸塩等のフッ化物を含む請求項1～4の何れかに記載の親水性金属表面処理剤。

【請求項6】 バナジウム化合物をV換算で1～10g／1、アクリル酸ポリマーを固形分として1～50g／1、シリカ源をSiO<sub>2</sub>換算で1～50g／1及びフッ化物をF<sup>-</sup>換算で0.1～5g／1含有することを特徴とする親水性金属表面処理剤。

【請求項7】 アニオン系界面活性剤及び／又はフッ素系界面活性剤が添加された請求項1～6の何れかに記載の親水性金属表面処理剤。

【請求項8】 カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、ヒドロキシエチルセルロース等の増粘剤が添加された請求項1～6の何れかに記載の親水性金属表面処理剤。

【請求項9】 アルミニウム材料の表面を脱脂し乾燥させた後、請求項1～8の何れかに記載の親水性金属表面処理剤を塗布し、加熱乾燥することを特徴とするアルミニウム材料の表面処理方法。

【請求項10】 請求項1～8の何れかに記載の親水性金属表面処理剤から形成された塗膜が付着量250mg/m<sup>2</sup>以上で形成されているアルミニウム製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属材料の表面に親水性を付与する表面処理剤、この表面処理剤を使用した表面処理方法及び親水性が付与されたアルミニウム製品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属材料は、用途に応じて水に対して濡れ性の良好な表面をもつことが要求されることがある。たとえば、アルミニウム又はアルミニウム合金（以下、これをアルミニウム材料で総称する）等を熱交換器のフ

イン等として使用する場合、フィン表面で大気との間に熱交換が行われるが、冷房時に大気中の水分がフィン裏面に凝縮する。

【0003】熱交換能力を大きくするためフィン間隙を狭めた熱交換器にあっては、凝縮した水分が球状となってフィン間にブリッジを形成する。その結果、フィン間の通風抵抗が増加し、熱交換能力の低下、騒音の発生、エネルギー消費効率の低下等の欠陥が発生する。フィン間に発生する凝縮水のブリッジは、フィン表面の親水性を高めることによって防止することができる。親水性の高い表面に付着した水分は、球状に凝集することなく、表面全域に広がり蒸発する。

【0004】熱交換器以外にも、湿潤雰囲気に配置された金属部材の表面に雰囲気中の水分が結露することを防止する場合、光沢表面が要求される金属部材の曇り止めをする場合、水に対する濡れ性を向上することによって金属表面から蒸発する水の量を高める場合等でも、金属表面に親水性を付与する表面処理が必要とされる。

【0005】たとえば、アルミニウム材料の表面に親水性を付与する方法として、ペーマイト化処理、リン酸クロメート処理、親水性塗料の塗布等が知られている。本出願人等も、クロム化合物、アクリル酸ポリマー、シリカ及びフッ酸を配合することによって、親水性を高めると共に耐久性も向上した表面処理剤を特公昭61-40305号公報で紹介した。この表面処理剤は、シリカ粉末の添加によって親水性を向上させ、6価クロムの添加によって耐食性を向上させている。また、全クロムに対する6価クロムの比率を規制することにより、皮膜からクロムの溶出を防止している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】特公昭61-40305号公報の表面処理剤を使用するとき、親水性及び耐久性に優れた皮膜を金属表面に形成することができる。しかも、長期間にわたり、6価クロム等の有害金属が溶出することがない。しかし、この表面処理剤は、有害物質である6価クロムを一成分としていることに問題があり、6価クロムに変わる無害で且つ6価クロムと同等の架橋作用を呈する成分を開発することが望まれる。

【0007】6価クロムを含まない親水性表面処理剤として、たとえば特開平2-103133号公報では、ジルコニア化合物、チタン化合物、ケイ素化合物等を使用している。しかし、6価クロムに匹敵する架橋作用が奏されず、形成された皮膜の耐久性が劣る。また、金属表面に対する密着性にも問題があり、塗布方法に工夫を要する。

【0008】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、6価クロムに替えてバナジウム化合物を使用することにより、耐食性、耐久性、施工性等に優れ、環境に対して無害な親水性皮膜を金属表面に形成することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の親水性金属表面処理剤は、その目的を達成するため、皮膜形成成分としてアクリル酸ポリマー、架橋剤としてバナジウム化合物及び親水性付与成分としてシリカ源を含むことを特徴とする。

【0010】バナジウム化合物は、ポリアクリル酸と架橋反応し、防食作用を呈する密着性に優れた皮膜を金属表面に形成する成分である。使用可能なバナジウム化合物には、代表的なものにバナジン酸アンモニウム及び五酸化バナジウムがある。また、金属バナジウムを硝酸、フッ酸、フッ化水素酸等の酸液に溶解し、過剰の酸を揮散させたものや、オキシ塩化バナジル、塩化バナジル、バナジン酸カリウム、バナジン酸ナトリウム等を使用することもできる。

【0011】皮膜に親水性を付与するシリカ源は、シリカ粉末及び／又はケイ酸塩の状態で使用される。シリカには、たとえば無水シリカ、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、アモルファスシリカ等がある。ケイ酸塩には、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、ケイ酸のアルカリ土類金属塩、ケイ酸アルミニウム等がある。シリカ源は、粉末として添加する場合、一次粒子及び二次粒子共に50%以上が1μm以下の微粒として使用することが好ましい。アクリル酸ポリマーとしては、水溶性又は水分散性のポリアクリル酸又はそのエステルが使用される。たとえば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸、イタコン酸等がある。

【0012】アクリル酸ポリマーは、バナジウム化合物と架橋反応を起こし、水に対して不溶性になる。そのため、水溶性のアクリル酸ポリマーでは、平均分子量10,000~300,000をもつものが望ましい。水分散型エマルジョンタイプのアクリル酸ポリマーでは、分子量に関する制約は特にない。

【0013】助剤として含まれるフッ酸又は可溶性フッ酸塩は、基材表面をエッチングすることによって皮膜の密着性を向上させると共に、基材金属とバナジウム化合物との反応生成物を主体とする皮膜に良好な耐食性を付与する作用を呈する。その詳細なメカニズムは不明であるが、フッ酸又は可溶性フッ酸塩がバナジウム化合物と協同的に基材金属に作用すると共に、シリカ粒子に軽度の溶解作用を与えアクリル酸ポリマー中にシリカ粒子を微細に分散させ、緻密で耐久性及び耐食性に優れた親水性皮膜を形成するものと推察される。使用可能な可溶性フッ酸塩としては、フッ化ケイ素、フッ化硼素、フッ化チタニウム、フッ化ジルコニア、フッ化亜鉛等がある。

【0014】本発明の親水性金属表面処理剤は、好ましくはバナジウム化合物をV換算で1~10g/1、アクリル酸ポリマー前駆体を固形分として1~50g/1、シリカ源をSiO<sub>2</sub>換算で1~50g/1及びフッ化物をF<sup>-</sup>換算で0.1~5g/1含有する。各成分が水、脱イオン水、純水等に添加され、表面処理剤に調製される。

【0015】バナジウム化合物の含有量が1g/1より少ないと架橋反応が十分に進行せず、形成された皮膜の耐食性が劣る。バナジウム化合物の添加作用は、10g/1程度で飽和し、それ以上添加しても增量に見合った効果が得られない。アクリル酸ポリマーの固形分（樹脂部）が1g/1より少ないと耐食性に寄与する皮膜が十分に形成されず、逆に50g/1を超える添加量では皮膜の親水性が低下する。シリカ源は、SiO<sub>2</sub>換算で1g/1より少ないと親水性の改善が不十分である。逆に50g/1を超える含有量では、形成された皮膜が硬くなり、後続する成形工程等で金型の摩耗を促進させる原因となる。フッ化物に由来するF<sup>-</sup>イオンが0.1g/1未満であると、アルミ表面のエッチング量が不足し密着性の向上がみられず、逆に5g/1を超えると金属表面がエッチング過多になりやすい。

【0016】この基本組成にカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)等の増粘剤を必要に応じて添加し、表面処理剤を塗布形態に適した粘度に調整しても良い。また、形成された塗膜の初期親水性を向上させるため、適宜の界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤やフッ素系界面活性剤が使用される。金属表面に対する塗布量は、好ましくは乾燥後に付着量250mg/m<sup>2</sup>以上の塗膜が形成される量に設定される。塗布手段としては、ロール塗り、ハケ塗り、浸漬法、スプレー等が採用される。

【0017】親水性金属表面処理剤が塗布された金属表面は、温度50~260°C、好ましくは180~250°Cの温度に20秒~30分保持することによって乾燥する。この温度範囲で乾燥温度を高く設定すると、短時間で乾燥を完了させることができる。たとえば、乾燥温度が180°C以上の高温では、20~60秒の短い乾燥時間でよい。

【0018】室温の風乾を採用することもできるが、金属表面が完全に乾燥するまでに長時間を要し、作業性が悪い。また、ライン中における自然乾燥を採用すると、乾燥機自体が不要になるものの、長い乾燥ゾーンが必要になる。この点で、乾燥温度を50°C以上にすることが好ましい。しかし、260°Cを超える乾燥温度では、高温化に見合った効果が得られず、却って基体金属の材料強度を低下させる等の悪影響が生じる。

【0019】乾燥が不十分な場合、金属表面に塗布され

た親水性金属表面処理剤の皮膜化が不十分且つ不均一になる。その結果、所望の性能が発揮されない皮膜が形成される。そこで、乾燥温度にもよるが、20秒以上の乾燥処理を金属表面に施す。しかし、30分を超える乾燥時間では作業効率の低下を招くため、温度を高めに設定し、乾燥時間の短縮化を図る。

【0020】乾燥後の金属表面に、親水性塗膜が形成される。親水性塗膜の付着量は、親水性、耐食性、耐久性等について所与の特性を得る上から $250\text{ mg/m}^2$ 以上であることが好ましい。付着量が $250\text{ mg/m}^2$ 未満であると、金属表面に十分な親水性が付与されない。また、形成された親水性塗膜が島状になり易く、金属表面に対する密着性も低下する。

#### 【0021】

【作用】本発明の親水性金属表面処理剤に含まれるバナジウム化合物は、アルミニウムが水と反応してアルミニウム水和酸化物になることを抑制し、基材の耐食性を向上させる。更に、アクリル酸ポリマー中のカルボキシル基と架橋反応し、水に対して不溶な樹脂皮膜を生成する作用を呈する。このバナジウム化合物の作用は、6価クロムに匹敵し、しかも有害な溶出物を生じることがない。また、助剤として添加されるフッ化物は、アルミニウム基材に作用して基材と皮膜との界面にフッ化アルミニウム、珪フッ化アルミニウム等の境界層を形成する。この境界層は、皮膜の密着性及びアルミニウム基材の耐食性を向上させる。更に、フッ化物により軽度の溶解作用がシリカ源に付与され、シリカ化合物表面を活性化し

て、樹脂皮膜との結合力及び親水耐久性を高める。

#### 【0022】

【実施例】本発明に従った親水性金属表面処理剤に要求される主な特性は、金属表面に対する密着性、防食作用及び親水性付与作用である。そこで、これらの特性について調査した。

【0023】一金属表面に対する密着性及び防食作用一厚み $0.10\text{ mm}$ のアルミニウム合金箔AA3102に、次の4種類の溶液を塗布し、風乾或いは $240^\circ\text{C}$ に30秒加熱する乾燥を行った。

- ① ポリアクリル酸のみの溶液
- ② ポリアクリル酸+シリカ粉末の溶液
- ③ ポリアクリル酸+シリカ粉末+フッ酸の溶液
- ④ ポリアクリル酸+シリカ粉末+フッ酸+バナジン酸アンモニウムの溶液

【0024】次いで、各塗膜を純水に浸漬し、0.5時間浸漬後の塗膜付着量を計量することにより、密着性を調査した。また、沸騰水に0.5時間浸漬した後、各試験片の重量を測定することにより、アルミニウム水和酸化物(ペーマイト)の生成量を調査した。調査結果を示す表1において、純水浸漬後の塗膜量が大きいことは、形成された塗膜の密着性が良好であることを意味する。また、沸騰水浸漬後の重量増加が大きいことは、金属表面から塗膜が剥れ、多量のペーマイトが生成したこと、すなわち耐食性に劣ることを意味する。

#### 【0025】

【表1】

表1：塗膜の密着性及び防食作用

試験番号	表面処理剤	成形組成 (g/l)	乾燥方法	塗膜の付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	沸騰水浸漬後の塗膜の重量増加 (mg/m <sup>2</sup> )
A1	ポリアクリル酸	シリカ粉末 フッ酸 NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	—	2.48	0
A2	2.0	—	風乾	2.48	3.05
A3	2.0	—	240°C×30秒	1.76	2.76
A4	2.0	1.0	—	2.43	0
A5	2.0	1.0	—	2.67	2.14
A6	2.0	1.0	—	2.67	3.72
A7	2.0	1.0	風乾	2.86	1.10
A8	2.0	1.0	240°C×30秒	3.05	2.95
				3.14	1.95
				3.00	1.9
				3.57	1.0

注：シリカ粉末としては、超微粒子状の無ホシシリカを使用した。

【0026】表1の試験番号A7に示されているように、バナジン酸アンモニウムを含む表面処理剤は、アルミニウム表面に塗布した後、風乾だけの乾燥によっても水に対して不溶な皮膜を形成することが判る。また、沸騰水に30分間浸漬してアルミニウム水和酸化物を生成させる耐食性試験でも、バナジン酸アンモニウムを含有する試験番号A7及びA8の塗膜は、試験番号A1～A6の塗膜に比較して極めて重量増加が少なく、アルミニウム水和酸化物の生成が抑制されていた。このことは、バナジン酸アンモニウムの配合によって、塗膜の密着性、耐久性及び耐食性が改善されていることを示す。更

40 に、沸騰水浸漬後の試験片表面を観察したところ、試験番号A1～A6の試験片では表面が黒変化していたのに対し、試験番号A7及びA8の試験片では沸騰水浸漬前とほとんど変わらない表面状態を呈していた。

【0027】—アルミニウム表面に対する防食効果—  
バナジン酸塩を含有する表面処理剤は、表1の結果からみても、アルミニウムに対する防食作用に優れ、アルミニウム表面の黒変化を抑制し、且つ密着性に優れた皮膜を形成することが判る。ここでは、更に水道水と接触する雰囲気におけるアルミニウム材料の変化に与えるバナジウム塩の影響を調査した。試験は、各種バナジウム塩

を  $ppm$  レベルで含有させた水道水にアルミニウム試験片 AA 3102 を浸漬し、30 分間沸騰させた後、アルミニウム表面の黒変化を測定することによって行った。黒変化は、水道水のみに試験片を浸漬して沸騰させた場合の黒度を 1 点とし、沸騰水に 30 分間浸漬した後でも初期のアルミニウム光沢を保っている状態を 10 点と\*

\* して相対評価した。黒化度が大きいものほど、耐食性が良好であることを意味する。調査結果を表 2 に示す。なお、表 2においては、水道水に重クロム酸カリウムを添加したものと比較例として掲げた。

【0028】

【表 2】

表 2： 水道水に接する金属表面に対する防食作用

試験水の組成	沸騰水浸漬後の黒化度	備考
水道水のみ	1 点	
水道水 + NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , 1 ppm (V換算で 0.44 ppm)	4 点	
水道水 + NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , 5 ppm (V換算で 2.2 ppm)	7 点	
水道水 + NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , 10 ppm (V換算で 4.4 ppm)	9.2 点	
水道水 + NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , 20 ppm (V換算で 8.7 ppm)	9.5 点	
水道水 + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 20 ppm (V換算で 11.2 ppm)	9.5 点	
水道水 + 金属 V を硝酸に溶解	(V換算で 20 ppm)	9.7 点 V-硝酸溶液は青色、濃度不明
水道水 + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 10 ppm (Cr換算で 3.5 ppm)	9.7 点	

注： 黒化度は、水道水のみに試験片を浸漬し 30 分間沸騰させたときの黒化度を 1 点、沸騰水浸漬後も初期の金属光沢を保つているものを 10 点として、それぞれの試験片の黒化度を相対評価した。

【0029】 表 2 から明らかなように、水道水中にバナジウムイオンを共存させると、6 倍クロムを含有する水道水に匹敵するペーマイト生成に対する抑制力が働いていることが判る。すなわち、微量のバナジウムイオンを添加することによって、アルミニウムに対する防食作用が得られている。なお、防食作用は、バナジウムイオンの濃度  $4.4 ppm$  以上で顕著に発現した。

#### 【0030】 -親水性及び耐食性に与えるバナジウム化合物の影響-

表 1 に示した試験番号 A 7 及び A 8 のアクリル酸ポリマー + シリカ粉末 + フッ酸 + バナジン酸アンモニウムの組成を基本として、各成分の含有量及び塗膜付着量を変化させた。また、バナジン酸アンモニウムに替わる他のバ

【0031】調製した各表面処理剤を、予め脱脂したアルミニウム合金AA3102の箔に塗布した。表3における試験番号B1～B5では表面処理剤をロールコーティング又はバーコーティングで塗布し、試験番号B6では表面処理剤浴中に試験片を瞬時浸漬して引き上げる浸漬法を採用した。実際に熱交換器フィンに親水性を付与させるには、コイル状に巻いたアルミニウム箔に予め親水性表面処理剤を塗布するプレコート法、熱交換器を組み立てた後で親水性表面処理剤の浴中に浸漬するポストコート法があるが、試験番号B6の塗布方法は後者に属する。

【0032】表面処理剤を塗布した試験片を240℃に30秒間保持して、試験片表面に加熱乾燥した。乾燥後の塗膜について、親水性及び耐食性試験を行った。  
親水性試験：塗膜形成直後の表面に10μlの純水を滴下し、1分後に塗膜表面に存在している水滴の直径を測定し、その直径(mm)で初期親水性を表した。また、\*

\* 塗膜が形成された試験片を7時間流水に浸漬した後で17時間室内で風乾することを1サイクルとし、このサイクルを10回繰り返した後の試験片について、同様に純水を滴下して水滴の直径を測定し、10サイクル後の親水性を調査した。この親水性試験で水滴の直径が10mmを超えるものは、親水性が良好であると判定される。

【0033】耐食性試験：JIS Z 2371に準じた塩水噴霧試験及びJIS H 4001に準じた温潤試験をそれぞれ500時間行った後、各試験片の表面状態を観察した。表面状態の変化に基づき耐食性を判定し、試験前とほとんど変わらない表面状態を維持しているものを○、塗膜面に流れ模様が観察されたものを○、全面にアルミニウム水和酸化物が生成し白濁した表面状態を呈したものを×と評価した。

【0034】

【表3】

表3：各塗膜の付着量及び物性

試験番号	B1	B2	B3	B4	B5	B6
表面処理剤の組成(g/1)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	5	10	15	10	5
	ポリアクリル酸	10	16	24	20	8
	フッ酸	1.4	1.4	—	1.4	1.4
	リン酸	—	—	16	—	—
	シリカ粉末	20	20	30	30	10
塗膜の付着量(mg/m <sup>2</sup> )	41	51	112	110	265	357
親水性	初期(mm)	7	5	12	8	10
	10サイクル後(mm)	7	9	12	10	13
耐食性	塩水噴霧(500時間)	○	×	×	○	○
	温潤試験(500時間)	×	○	○	○	○

【0035】表3に示されているように、試験番号B5及びB6の試験片は、親水性及び耐食性の双方共に満足する特性をもっている。このことから、必要とする特性をもった塗膜を形成するためには、付着量を250mg/m<sup>2</sup>以上にすることが必要であると推察される。

【0036】表3に掲げた表面処理剤は、何れも3～5センチポイズ程度の粘度をもっており、水とほぼ同等の低粘性液体である。粘度が低い表面処理剤は、ポストコート法では塗布に際して支障をきたすことがないが、プレコート法では粘度不足のために塗布ができない場合がある。このような場合、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)を3～5g/1添加す

ることにより、表面処理剤の粘度を上昇させる。

【0037】或いは、ポリアクリル酸に替えてポリアクリル酸ナトリウム+ポリアクリル酸の組合せを採用することによって、表面処理剤を適当な粘度に調節することもできる。また、界面活性剤の添加によって、初期親水性を向上させることもできる。たとえば、試験番号B5及びB6の表面処理剤にフッ素系界面活性剤である商品名フローラードF C 95(住友スリーエム社)を0.1g/1添加したとき、初期親水性は10mmから13mmに上昇した。

【0038】他のバナジウム化合物を含む表面処理剤

各成分を種々変更した表面処理剤をアルミニウム合金A3102の箔に塗布し、同様に加熱乾燥した。形成された塗膜について、表3と同様に親水性試験及び耐食性試験を行った。試験結果を表4に示す。なお、五酸化バナジウムを使用した試験番号C1～C3では、五酸化バナジウムが水に難溶でありそのままでは使用できないが、希過酸化水素水に溶解することを利用し、表面処理\*

\*剤溶液を調製した。すなわち、五酸化バナジウム5gを水500mlに懸濁させた後、30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液30mlを加え、常温で攪拌することにより五酸化バナジウムを溶解させた。調製された表面処理溶液は、pH1.9で橙色を呈していた。

【0039】

【表4】

表4：各塗膜の物性

試験番号		C1	C2	C3	C4	C5
表面処理剤の組成(g/1)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	5	5	-	-
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	-	-	-	10	10
	ポリアクリル酸	8	8	8	8	8
	フッ酸	0.9	0.9	0.9	-	0.9
	リン酸	-	-	-	14	14
	シリカ粉末	10	10	-	10	10
	アルミナ粉末	-	-	10	-	-
フッ素系界面活性剤		-	0.1	-	-	-
親水性	初期(mm)	11	13	5	4	5
	10サイクル後(mm)	14	14	8	14	14
耐食性	塩水噴霧(500時間)	○	○	○	×	×
	湿潤試験(500時間)	○	○	○	○	○

注：アルミナ粉末としては、超微粒子状酸化アルミニウムを使用した。

【0040】表4に示されているように、モリブデン酸塩を使用した試験番号C4及びC5の試験片では、初期親水性及び塩水噴霧後の耐食性の何れにも劣っていた。シリカ粉末に替えてアルミナ粉末を使用した試験番号C3の試験片では、耐食性は満足されるものの、親水性に劣っていた。これに対し、五酸化バナジウムを使用した試験番号C1, C2の試験片では、何れも親水性に優れ、バナジウム酸アンモニウムに匹敵する良好な耐食性を呈した。

#### 【0041】シリカ源による影響-

シリカ源として、シリカ粉末の他に、コロイダルシリカ及び珪酸ナトリウムを使用し、同様に表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤をアルミニウム合金AA3102の箔に塗布し、加熱乾燥した。塗膜が形成された試験片の物性を、表5に示す。

40 【0042】

【表5】

表5：各表面処理剤の粘度及び親水性

試験番号		E1	E2	E3
表面処理剤の組成 (g/1)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	5	5	5
	ポリアクリル酸	8	8	8
	フッ酸	1.2	1.2	2.7
	シリカ粉末	10	2	-
	コロイダルシリカ	-	12	-
	珪酸ナトリウム	-	-	50
	CMC	3	3	3
粘度(cP)		30	30	42
親水性	初期 (mm)	12	10	11
	10サイクル後 (mm)	13	10	10

注：珪酸ナトリウムとしては、JIS K1408の3号でSiO<sub>2</sub>として15g含むものを使用した。

【0043】表5に掲げた表面処理剤は、プレコート用に使用するため、CMCを添加して粘度を調整した。表5から明らかのように、シリカ(SiO<sub>2</sub>)換算で同量のシリカ源を使用した場合、シリカ粉末を含む表面処理剤を使用した試験番号E1が親水性に最も優れた塗膜を形成している。

#### 【0044】一総合評価

表6に示す配合割合で各種表面処理剤を調製した。乾燥後の膜厚が0.5μmとなる量で、各表面処理剤を厚み0.10mmのアルミニウム合金箔AA3102に塗布

し、240°Cに30秒間加熱して乾燥を行った。試験片表面に形成された塗膜の物性を調査したところ、表6に示すように何れも優れた親水性、耐食性及び塗膜密着性を呈していた。これに対し、本発明で規定した範囲外れる割合で各成分を配合した表面処理剤にあっては、表7に示すように親水性、耐食性及び塗膜密着性の何れか30が劣り、全てに満足する物性を備えた塗膜が得られなかった。

#### 【0045】

#### 【表6】

表6：各塗膜の物理性 (本発明例)

試験番号	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
表面処理剤の組成(g/1)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , 5.1	5	5	5	5	5	5	5	5 <sup>**</sup>
ポリアクリル酸	8	8	8	8	8	20	20	8	8
シリカ粉末	1.0	1.0	1.0	1.4 <sup>**</sup>	10 <sup>**</sup>	10	10	10	1.0
フッ酸	1.4	0.9	1.2	1.2	2.7	0.9	0.9	1.4	0.9
CMC	-	-	3	3	-	-	-	-	0.1 <sup>**</sup>
初期 親水性	(mm) 1.0サイクル後 (mm)	1.0 1.1	1.2 1.0	1.1 1.1	-	-	-	-	1.3
耐食性	塩水噴霧 (500時間) 急速試験 (500時間)	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
塗膜透湿性	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○

注1：バナジン酸アンモニウムに替えて、五鉄バナジウムを使用

注2：粉末シリカ2g/1+コロイダルシリカ1.2g/1を使用

注3：珪藻ナトリウム1.0g/1を使用

注4：フッ素系界面活性剤FC95を使用

表7：各塗膜の物理性  
(比較例)

試験番号	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
表面処理剤の組成(g/1)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> ポリアクリル酸 シリカ粉末 フッ酸 CMC	5 8 1.0 8 -	5 8 60 1.3 -	5 8 10 1.3 -	15 8 10 0.05 -	5 8 0.5 1.3 -	5 0.5 1.0 1.3 -	0.8 8 1.0 1.3 -
初期 親水性	9 10サイクル後(mm)	14 8	6 12	11 5	10 8	5 9	5 5	11 10
耐食性 湿潤試験(500時間)	x x	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	x x
塗膜接着性	○ ○	△ △	△ △	△ △	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○

## 【0047】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、バナジウム化合物を架橋剤として使用することによって、アルミニウム材料等の金属表面に対して親水性、耐食性、密着性、耐久性等に優れた塗膜を形成している。40 使用される親水性金属表面処理剤は、6価クロム等\*。

\*の有害金属を含んでいないため、環境に悪影響を及ぼすことがない。また、親水性が付与された金属材料を、たとえば熱交換器のフィン等として使用するとき、凝縮した水分がフィン表面で球状に溜ることによって通風抵抗を増加させることができなく、熱交換能力を初期の高い状態に維持することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.5

F 28 F 1/10

識別記号 庁内整理番号

9141-3L

F I

技術表示箇所

(72)発明者 穴田 敏一  
東京都港区三田3 丁目13番12号 日本軽金  
属株式会社内